



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類7 H01M 4/02, 4/38, 10/40</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/33403</p> <p>(43) 国際公開日 2000年6月8日(08.06.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/06689</p> <p>(22) 国際出願日 1999年11月30日(30.11.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/342887 1998年12月2日(02.12.98) JP 特願平10/342888 1998年12月2日(02.12.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP] 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 岩本和也(IWAMOTO, Kazuya)[JP/JP] 〒593-8304 大阪府堺市家原寺町2-19-20 Osaka, (JP) 越名 秀(KOSHINA, Hizuru)[JP/JP] 〒572-0019 大阪府寝屋川市三井南町30-2-214 Osaka, (JP) 島村治成(SHIMAMURA, Harunari)[JP/JP] 〒573-1103 大阪府枚方市樟葉野田2-56-3 Osaka, (JP) 新田芳明(NITTA, Yoshiaki)[JP/JP] 〒573-1122 大阪府枚方市西船橋1-53-6 Osaka, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 岩橋文雄, 外(IWAHASHI, Fumio et al.) 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL AND ITS CHARGING METHOD</p> <p>(54) 発明の名称 非水電解質二次電池</p> <p>(57) Abstract A non-aqueous electrolyte secondary cell is characterized in that the negative plate is made chiefly of composite particles of which at least part of the core particles containing at least one kind among tin, silicon, and zinc as a constituent element are coated with a solid solution or an intermetallic compound consisting of the constituent element constituting the core particles and at least one element selected from the group consisting of Group 2 elements of the periodic table except the constituent element, transition elements, Group 12 elements, Group 13 elements, and Group 14 elements except carbon and in that the non-aqueous electrolyte is prepared by dissolving an organic acid anion lithium salt into a highly non-oxidizable organic solvent. Therefore, gas is hardly produced even while the secondary cell is stored at high temperatures, and the secondary cell has a high energy density, excellent cycle life characteristics, and excellent high-rate charging/discharging characteristics.</p> <div data-bbox="860 1218 1315 1890"> </div>		

(57)要約

本発明は非水電解質二次電池に関するものであり、その負極に、主たる材料として、錫、ケイ素、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含む核粒子の少なくとも一部を、核粒子を構成する元素と核粒子の構成元素を除く周期表の2族元素、遷移元素、12族元素、13族元素、ならびに炭素を除く14族元素からなる群から選ばれた少なくとも1種の元素との固溶体または金属間化合物で覆われてなる複合粒子を使用し、かつ、非水電解液に高耐酸化性有機溶媒に有機酸アニオン系リチウム塩を溶解したものをを用いることを特徴とするものである。上述の構成を採用することにより、高温保存時にガス発生が極めて少なく、高エネルギー密度でかつ、サイクル寿命特性、高率充放電特性に優れた非水電解質二次電池を提供することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LJ	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

非水電解質二次電池

5 技術分野

本発明は、非水電解質二次電池の充電方法に関するものであり、特に、負極材料および非水電解質に使用する溶媒の改良により、充放電容量および充放電サイクル寿命などの電気化学特性が改善された高エネルギー密度の非水電解質二次電池（以下単に電池という）の充放電サイクルの向上に関するものである。

10

背景技術

近年、携帯情報端末、携帯電子機器等の移動体通信機器、携帯電子機器の主電源、家庭用小型電力貯蔵装置、モーターを動力源とする自動二輪車、電気自動車、ハイブリット電気自動車等に利用されている非水電解質を使用したりチウム二次電池は、起電力が高く、高エネルギー密度である特長を有している。

15

負極材料として高容量であるリチウム金属を用いた場合は、充電時に負極にデンドライト状の析出が起こり、充放電を繰り返すことによりセパレータやポリマーゲル電解質を突き破って正極側に達し、内部短絡を起こす恐れがあった。また、放電時にはこのデンドライトが切れることにより、バルクの金属リチウム負極表面上から脱落し、充放電反応に寄与し得ない”死んだ”リチウムが生成する。また、析出したリチウムは比表面積が大きいため反応活性度が高く、その表面で電解液中の溶媒と反応して電子伝導性に欠いた固体電解質的な界面皮膜を形成する。そのため電池の内部抵抗が高くなったり、電子伝導のネットワークから孤立した粒子が存在するようになり、これらが電池の充放電効率を低下させる要因となっている。これらの理由で負極材料としてリチウム金属を用いたりチウム二次電池は、信頼性が低く、サイクル寿命特性が悪いという問題があった。

20

25

このようなデンドライトを抑制するために、金属リチウムに代えてリチウム-アルミニウム合金やウッド合金に代表されるリチウム合金が負極材料として提案された。このようなりチウムと合金化が可能な金属およびそれら金属を少なくと

- も一種含んだ合金の場合、初期の充放電サイクルの段階において電気化学的に比較的高容量な負極材料となりうる。しかしながら、充放電によりリチウムとの合金化とリチウムの脱離の繰り返しにより、元来の骨格合金の結晶構造を維持してはいるが、相変化を生じたり、あるいは元素の骨格合金とは相違する結晶構造に変化してしまう場合がある。
- 5

- この場合、活物質であるリチウムのホスト物質である金属または合金の粒子が膨張収縮を起こし、充放電サイクルの進行に伴い、結晶粒にストレスがかかった結果、クラックが生じ、粒子の微細化、ひいては極板からの脱落が進む。粒子が微細化することにより粒界抵抗および粒界接触抵抗が増大する。その結果、充、
- 10 放電時の抵抗分極が増大し、電圧制御した充電時には、充電深度が浅くなり、充電電気量が少ないものとなる。一方、放電時には抵抗分極により電圧降下が起こり、放電終止電圧に早く到達する。したがって、充放電容量・サイクル特性ともに、優れたものとはなり難い。

- 現在、リチウム二次電池は負極材料として、リチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材料を使用し実用化に至っている。通常、炭素負極には金属リチウムは析出しな
- 15 る炭素材料を使用し実用化に至っている。通常、炭素負極には金属リチウムは析出しな
- 出しないため、デンドライトによる内部短絡の問題はない。しかし、現在使用されている炭素材料の一つである黒鉛の理論容量は 372 mAh/g であり、 Li 金属単体の理論容量の 10 分の 1 程度と少ない。

- また、他の化合物活物質材料として、五酸化二ニオブ (Nb_2O_5)、二硫化チタン (TiS_2)、二酸化モリブデン (MoO_2)、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4/3\text{Ti}_5/304$) 等が挙げられる。これらの材料は、リチウムをイオン化した状態でホスト物質中に保持しているために、化学的活性の高い金属リチウムに比して、化学的に安定で、デンドライトの発生もなく、サイクル特性が著しく改善され、炭素系材料のものについては、実用化されている。
- 20

- 他の負極材料として、リチウムと化合物を形成する単体金属材料および単体非金属材料が知られている。例えば、スズ (Sn)、ケイ素 (Si)、亜鉛 (Zn) のリチウムを最も含む化合物の組成式は、それぞれ $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ 、 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 、 LiZn であり、この組成範囲では金属リチウムは通常析出しな
- 25
- いため、デンドライトによる内部短絡の問題はない。そして、これら化合物と各単体材料との間

の電気化学容量はそれぞれ993mAh/g、4199mAh/g、410mAh/gであり、いずれも黒鉛の理論容量よりも大きい。

- また他の化合物負極材料として、特開平7-240201号公報には遷移元素からなる非鉄金属の珪化物が、特開平9-63651号公報には4B族元素およびP、Sbの少なくとも一つを含む金属間化合物からなり、その結晶構造がCaF₂型、ZnS型、AlLiSi型のいずれかからなる負極材料などが提案されている。

- 一方、電池に用いられる電解液の溶媒としては、炭酸プロピレン、炭酸エチレンに代表される環状炭酸エステルや、炭酸ジエチル、炭酸ジメチルに代表される鎖状炭酸エステル、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトンに代表される環状カルボン酸エステル、ジメトキシメタンや1,3-ジメトキシプロパンなどの鎖状エーテル、テトラヒドロフランあるいは1,3-ジオキソラン等の環状エーテルが多く用いられる。

- 電池に適用する電解液は、電気伝導率が高いものが望ましく、そのためには比誘電率が高く、粘度の低い溶媒が好ましく用いられる。しかしながら、比誘電率が高いということは極性が強いことにほかならず、すなわち、粘度も高いものとなる。そのために上述の電解液のうち、炭酸プロピレン（誘電率 $\epsilon=65$ ）のような高誘電率溶媒と、1,2-ジメトキシエタン（ $\epsilon=7.2$ ）に代表される低誘電率溶媒とを併用して用いられることが多い。

- 非水電解質電池に用いられる電解液は上述の溶媒に、1モル濃度程度の支持電解質を溶解したものが用いられている。支持電解質としては、過塩素酸リチウム、ほうふっ化リチウム、りんふっ化リチウムに代表される無機酸アニオンリチウム塩や、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、ビストリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム等の有機酸アニオンリチウム塩が用いられている。

- しかしながら、上記の高容量の負極材料には、それぞれ以下に示すような課題がある。

リチウムと化合物を形成する単体金属材料および単体非金属材料の負極材料は共通して、炭素負極材料にくらべて充放電サイクル特性が悪い。その原因は負極材料の体積膨張と収縮による負極材料の破壊のためと推定される。

一方、上述の単体材料と異なり、遷移元素からなる非鉄金属の珪化物や4B族元素およびP、Sbの少なくとも一つを含む金属間化合物からなり、その結晶構造がCaF₂型、ZnS型、AlLiSi型のいずれかからなる負極材料などは、サイクル寿命特性の改善された負極材料としてそれぞれ特開平7-240201号公報、特開平9-63651号公報に提案されている。

特開平7-240201号公報に示された遷移元素からなる非鉄金属の珪化物負極材料を用いた電池は実施例と比較例に示された1サイクル目、50サイクル目、100サイクル目の電池容量から、リチウム金属負極材料と比較して充放電サイクル特性は改善されているが、天然黒鉛負極材料と比較して電池容量は最大でも12%程度しか増加していない。

また、特開平9-63651号公報に示された材料は、その実施例と比較例にLi-Pb合金負極材料よりも充放電サイクル特性が改善されており、かつ黒鉛負極材料よりも高容量であることが示されている。しかし、10~20サイクルまでの充放電サイクルで放電容量の減少が著しく、最も良好と思われるMg₂Snにおいても約20サイクル後には初期容量の70%程度に減少している。このため充、放電特性に劣る。

また、金属リチウムを負極として用いた場合には、負極に接触する電解液は極めて強い還元雰囲気さらされることになり、電解液は金属リチウムと反応し、還元分解しやすい。さらに、リチウム合金のうち、リチウムが主体となっている合金を負極に用いた場合には、負極の電極電位は金属リチウムとほぼ等しく、電解液の還元分解は、ほぼ同様に発生する。さらに、前述のように負極活物質が、充放電の繰り返しによって微細化し、極板から脱落していく。

また、リチウム以外の金属が主体となっている合金組成では、負極の電極電位が金属リチウムあるいは上記リチウム合金に比して、貴となり、先に述べた還元分解が起こる電解液の使用も可能となる。しかしながら、これらの合金はリチウムを主体としてなる合金より堅く、脆いものとなり、合金の微粉化は著しく、極板からの脱落は避けられない。

さらに金属リチウムおよびリチウム合金を負極とした系に、炭酸エチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル、炭酸プロピレン、γ-ブチロラ

クトン、 γ -バレルラクトンといった溶媒を用いた場合には、充電状態の電池を高温で保存した場合に電解液が分解してガスが発生する。あるいは繰り返し充放電を行った場合には、負極の充放電反応と平行して、電解液のガス化反応が起こり、充放電効率を低下せしめ、結果としてサイクル特性が低下するといった課題がある。

一方、黒鉛系炭素材料を負極材料に用いた場合に、炭酸プロピレンを用いた電解液を適用すると、電解液の分解が金属リチウム上よりも貴な電位で起こり、その結果、リチウムイオンが黒鉛の層間にインターカレートせず、電池として動作しない。そこで、現在市販されている黒鉛系の負極材料を用いたリチウム二次電池では炭酸エチレンを含有した電解液が多用されている。しかしながら、炭酸エチレンは融点が37℃と室温より高く、そのために低温下では電解液のリチウムイオン伝導度が急激に低下し、充、放電特性が低下する。

また、二硫化チタン等の無機化合物材料を負極活物質として用いた場合には、そのインターカレーション・デインターカレーションは金属リチウムやリチウム合金に比して十分貴な電位で起こる。そのために、電解液と接触しても還元分解が起こることはない上、黒鉛系材料で適用できなかった炭酸プロピレンのように電解液が分解によりリチウムの挿入・脱離が阻害されることもなく、用いる電解液の選択の幅は拡大される。しかしながら、これら無機化合物材料負極の電位が貴なため、電池電圧は低いものとなり、高エネルギー密度化には不利なものとなる。

また、支持電解質については、過塩素酸リチウム、ほうふっ化リチウム、りんふっ化リチウムはいずれも熱安定性に課題を有していると同時に、含ふっ素無機アニオン塩は電解液中に僅かに含まれる水と反応し、分解するといった課題を有する。

本発明は上記した従来の電池の課題を解決しようとするものである。

発明の開示

本発明の電池の負極は、主たる材料として、スズ、ケイ素、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含む核粒子の周囲の少なくとも一部を、核粒子を構成する

元素と核粒子の構成元素を除く周期表の2族元素、遷移元素、12族元素、13族元素、ならびに炭素を除く14族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素との固溶体または金属間化合物で覆われてなる複合粒子を使用することを特徴とする。

- 5 また、本発明の電池は電解液の溶媒に炭酸エチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル、炭酸プロピレン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトンからなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物を含む。

- さらに、本発明の電池は電解液の支持電解質にビストリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム、ビスペンタフルオロエタンスルホン酸イミドリチウム、
10 ビス(1,2-ベンゼンジオレート(2-)-0,0')ほう酸リチウム、ビス(2,3-ナフタレンジオレート(2-)-0,0')ほう酸リチウム、ビス(2,2'-ビフェニルジオレート(2-)-0,0')ほう酸リチウム、ビス(5-フルオロ-2-オレート-1-ベンゼン
スルホン酸-0,0')ほう酸リチウムからなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物を用いる。

- 15 上記構成により、高温保存時にガス発生が極めて少なく、また、繰り返し充放電に際しても、負極の充放電効率が低下せず、広い温度範囲で使用でき、高エネルギー密度でかつ繰り返し使用による放電容量の低下が少なく、かつ高率充、放電特性に優れた電池を提供することができる。

20 図面の簡単な説明

第1図は本発明の円筒型電池の縦断面図である。

発明を実施するための最良の形態

- 本発明の充電方法に使用する電池はリチウム吸蔵・放出が可能な正極と負極、
25 非水電解液およびセパレータまたは固体電解質とを備えたものである。

本発明で用いられる負極材料は、固相Aからなる核粒子の周囲の全面または一部を、固相Bによって被覆した複合粒子を使用する。固相Aはスズ、ケイ素、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含み、固相Bはスズ、ケイ素、亜鉛の少なくとも一種と、前記構成元素を除いた周期表の2族元素、遷移元素、12族、1

3族元素、ならびに炭素を除く14族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素との固溶体、または金属間化合物からなる。以下、上記負極材料を「複合粒子」と呼ぶ。負極材料として上記複合粒子を用いることで固相Bが固相Aの充放電で起きる膨張・収縮を抑える役割を担って充放電サイクル特性の優れた負極材料が得られる。

本発明の負極材料で固相Aは高容量のスズ、ケイ素、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含むことから主として充放電容量の高容量化に寄与しているものと考えられる。また固相Aからなる核粒子の周囲の全面または一部を被覆している固相Bは充放電サイクル特性の改善に寄与している。固相Bに含有されるリチウム量は、通常、金属、固溶体、金属間化合物、それぞれ単独の場合より少ない。

すなわち、本発明で使用する負極材料は、高容量のスズ、ケイ素、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含む粒子を微細化が起こりにくい固溶体または金属間化合物で被覆したものである。被覆層の固溶体または金属間化合物が、電気化学的なリチウムの吸蔵・放出に伴って起こる核粒子の結晶構造変化すなわち大きな体積変化を拘束することができ、核粒子の微細化を抑制する。

さらに、複合粒子で電解液と接触するのは活性なリチウム含有量の少ない固相Bのみであり、したがって、固相Bと電解液が接触した場合にでも電解液の分解が起こりにくいものと考えられる。また、本発明の電解液は溶媒、支持電解質ともに熱的安定性が高く、電解液中に含まれる水分に対しても安定である。このために、高温保存時におけるガス発生が極めて少ないものとなると考えられる。

次に、負極材料に用いる複合粒子の製造方法について述べる。

複合粒子の製造方法の一つとして、複合粒子を構成する各元素の仕込み組成の熔融物を、乾式噴霧法、湿式噴霧法、ロール急冷法および回転電極法などで急冷、凝固させ、その凝固物を、固溶体または金属間化合物の固相線温度より低い温度で熱処理するという方法がある。固相線温度は仕込み組成から決まるものである。熔融物の急冷凝固により、粒子の核として固相A粒子が析出し、その固相A粒子の周囲の全面または一部を被覆する固相Bを析出させる。その後の熱処理により、各固相A、Bの均一性を高めることができる。また、上記熱処理をしない場合でも、本発明に適した複合粒子を得ることができる。また冷却方法は上記した以外

でも十分に高速冷却可能な方法であれば用いることができる。

その他の製造方法としては、固相Aの粉末の表面に、固相Bを形成するのに必要な元素からなる付着層を形成させ、それを、固相線温度より低い温度で熱処理するという方法がある。この熱処理により、固相A中の成分元素が付着層に拡散
5 して、被覆層として固相Bが形成される。付着層の形成は、メッキ法またはメカニカルアロイング法などによって行うことができる。メカニカルアロイング法においては熱処理をしなくてもよい。その他、付着層を形成可能な方法であれば用いることができる。

負極用の導電材は、電子伝導性材料であれば何でもよい。例えば、天然黒鉛（鱗
10 片状黒鉛など）、人造黒鉛、膨張黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、銅、ニッケル等の金属粉末類およびポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などを単独またはこれらの混合物として含ませることができる。これ
15 らの導電材の中で、人造黒鉛、アセチレンブラック、炭素繊維が特に好ましい。

導電材の添加量は、特に限定されないが、負極材料に対して1～50重量%が好ましく、特に1～30重量%が好ましい。また本発明の負極材料（複合粒子）はそれ自身電子伝導性を有するため、別途導電材を添加しなくても電池として機能させることは可能である。この分複合粒子の添加量を増すことができる。

20 負極用結着剤は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよい。本発明において好ましい結着剤は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン－パーフルオロアルキルビニルエーテル共
25 重合体（PFA）、フッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン－クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン－テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE樹脂）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、フッ化ビニリデン－ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン－テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン－クロロトリフルオロエチレン共重合

- 体 (ECTFE)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体または前記材料の (Na⁺) イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸共重合体または前記材料の
- 5 (Na⁺) イオン架橋体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体または前記材料の (Na⁺) イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体または前記材料の (Na⁺) イオン架橋体を挙げることができ、これらの材料を単独または混合物として用いることができる。またこれらの材料の中でより好ましい材料は、スチレンブタジエンゴム、ポリフッ化ビニリデン、エチレン-アクリル酸共重合体ま
- 10 たは前記材料の (Na⁺) イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸共重合体または前記材料の (Na⁺) イオン架橋体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体または前記材料の (Na⁺) イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体または前記材料の (Na⁺) イオン架橋体である。

- 負極用集電体は、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体で
- 15 あれば何でもよい。例えば、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、炭素、導電性樹脂などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケルあるいはチタンを処理させたものなどが用いられる。特に、銅あるいは銅合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化して用いることもできる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けることが望ましい。形状は、フォイルの他、フィル
- 20 ム、シート、ネット、パンチングされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、1~500 μm のものが用いられる。

- 正極活物質には、リチウム含有または非含有の化合物を用いることができる。例えば、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、
- 25 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Na}$ 、 Mg 、 Sc 、 Y 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Al 、 Cr 、 Pb 、 Sb 、 B のうち少なくとも一種)、(ここで $x=0\sim1.2$ 、 $y=0\sim0.9$ 、 $z=2.0\sim2.3$) が挙げられる。ここで、上記の x 値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。ただし、遷移金属カルコゲン化物、

バナジウム酸化物およびそのリチウム化合物、ニオブ酸化物およびそのリチウム化合物、有機導電性物質を用いた共役系ポリマー、シェブレル相化合物等の他の正極材料を用いることも可能である。また、複数の異なった正極材料を混合して用いることも可能である。正極活物質粒子の平均粒径は、特に限定はされないが、

5 1～30 μm であることが好ましい。

正極用導電材は、用いる正極材料の充、放電電位において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛など）、人造黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウム等の金属粉末類、酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスカー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物あるいはポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などを単独またはこれらの混合物として含ませることができ

10 15 導電剤の添加量は、特に限定されないが、正極材料に対して1～50重量%が好ましく、特に1～30重量%が好ましい。カーボンやグラファイトでは、2～15重量%が特に好ましい。

正極用結着剤は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよい。上記の負極用結着剤が好適に使用されるがその中でも、より好ましい材料はPVDF、PTFEである。

20

本発明に用いられる正極用集電体としては、用いる正極材料の充、放電電位において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、上記の負極用集電体が好適に使用される。厚みは、特に限定されないが、1～500 μm のものが用いられる。

25 負極板と正極板に使用される電極合剤には、導電剤や結着剤の他、フィラー、分散剤、イオン伝導体、圧力増強剤およびその他の各種添加剤を用いることができる。フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添

加量は特に限定されないが、電極合剤に対して0～30重量%が好ましい。

負極板と正極板の構成は、少なくとも正極合剤面の対向面に負極合剤面が存在していることが好ましい。

5 本発明の非水電解液は、高耐酸化性の非水溶媒に有機酸アニオン系リチウム塩を溶解したものである。

非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（VC）などの環状カーボネート類、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジプロピルカーボネート（DPC）などの鎖状カーボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの脂肪族カルボン酸エステル類、 γ -ブチロラクトン（GBL）、 γ -バレロラクトン等の γ -ラクトン類、1, 2-ジメトキシエタン（DME）、1, 2-ジエトキシエタン（DEE）、エトキシメトキシエタン（EME）等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1, 3-プロパンサルトン、アニソール、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、などの非プロトン性有機溶媒を挙げることができる。これら溶媒は一種または二種以上を混合して使用する。なかでも環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合系または環状カーボネートと鎖状カーボネートおよび脂肪族カルボン酸エステルとの混合系が好ましい。

25

本発明においては、上記溶媒中でも、高耐酸化性の溶媒としてEC、DMC、DEC、EMC、PC、GBL、 γ -バレロラクトンが特に好ましいものである。

PCは従来、リチウムイオン二次電池に多く用いられている黒鉛系材料では電極との接触により、分解し、適用は困難であった。また、GBL、 γ -バレロラ

クトンは還元分解電位が、金属リチウムあるいはリチウム合金の電極電位よりも貴であるため、これら金属を負極に用いた電池では電解液への適用が困難であった。しかしながら、本発明の複合粒子を負極に用いた場合、その電極電位はGBL、 γ -バレロラクトンの還元分解電位より貴であるため、電解液が分解することなく、適用することができる。さらに、PC、GBL、 γ -バレロラクトンは誘電率が高く、すなわち粘度が高いため、万一、負極の複合粒子が微細化した場合でも、その粘度の高さのため、極板から脱離しにくいといった好ましい作用も生じる。

また、EC、DMC、DEC、EMC、PC、GBL、 γ -バレロラクトンといった溶媒は金属リチウム、およびリチウム合金を負極とした系に用いた場合には、充電状態の電池を高温で保存した場合に電解液が分解し、ガスが発生したり、あるいは繰り返し充放電を行った場合には、負極の充放電反応と平行して、電解液のガス化反応が起こる。この結果、充放電効率を低下せしめ、結果としてサイクル特性が低下するといった課題があったが、本発明の複合粒子はこれら電解液との反応性は認められない。

これらの溶媒に溶解するリチウム塩としては、例えば LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、ビス(1, 2-ベンゼンジオレート(2-)-0,0')ほう酸リチウム、ビス(2, 3-ナフタレンジオレート(2-)-0,0')ほう酸リチウム、ビス(2, 2'-ビフェニルジオレート(2-)-0,0')ほう酸リチウム、ビス(5-フルオロ-2-オレート-1-ベンゼンスルホン酸-0,0')ほう酸リチウム等のほう酸塩類、ビストリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$)、ビスペンタフルオロエタンスルホン酸イミドリチウム($(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$)等のイミド塩類等を挙げることができる。これらを使用する電解液等に単独または二種以上を組み合わせ使用することができる。

また、これらのうち特に、有機酸アニオン系リチウム塩は過塩素酸リチウム、

りんふっ化リチウムに代表される無機酸アニオン系リチウム塩に比して、熱安定性にも優れており、高温使用時、あるいは高温保存時において、これら支持電解質が熱分解し、電池の特性を劣化させることはなく、より好ましく用いられる。

- 特に好ましい有機酸アニオン系リチウム塩は $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、ビス(1,2-ベンゼンジオレート(2-) -0,0')ほう酸リチウム、ビス(2,3-ナフタレンジオレート(2-) -0,0')ほう酸リチウム、ビス(2,2'-ビフェニルジオレート(2-) -0,0')ほう酸リチウム、ビス(5-フルオロ-2-オレート-1-ベンゼンスルホン酸-0,0')ほう酸リチウムからなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物である。
- 10 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ は白金電極上での還元分解耐圧がリチウム基準極に対して0 V、酸化分解耐電圧が同4.7 Vであり、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ は白金電極上での還元分解耐圧が同0 V、酸化分解耐電圧が同4.7 Vであって、また、ビス(5-フルオロ-2-オレート-1-ベンゼンスルホン酸-0,0')ほう酸リチウムは白金電極上での還元分解耐圧が同0 V、酸化分解耐電圧が同4.5 Vで、また
- 15 ビス(2,2'-ビフェニルジオレート(2-) -0,0')ほう酸リチウムは白金電極上での還元分解耐圧が同0 V、酸化分解耐電圧が同4.1 V以上である。

したがってこれらの有機酸アニオンリチウム塩を使用することは、リチウム二次電池の高エネルギー密度化の点で好ましい。

- 一方、ビス(1,2-ベンゼンジオレート(2-) -0,0')ほう酸リチウムは白金
- 20 電極上での還元分解耐圧がリチウム基準極に対して0 V、酸化分解耐電圧が同3.6 Vであり、ビス(2,3-ナフタレンジオレート(2-) -0,0')ほう酸リチウムは白金電極上での還元分解耐圧が同0 V、酸化分解耐電圧が同3.8 Vである。
- これらの支持電解質を溶解した電解液を、コバルト酸リチウムやニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム等のリチウム基準極に対して4 V以上の高電圧を発生
- 25 する活物質に適用することは支持電解質の分解を伴う。しかしながら、二硫化チタンリチウム(LiTiS_2)やに硫化モリブデンリチウム(LiMoS_2)等のリチウム基準極に対して3 V程度の起電力である遷移金属硫化物はこの電位領域で使用可能である。

これら電解液を電池内に添加する量は、特に限定されない。正極材料や負極材料の量や電池のサイズによって必要量を用いることができる。支持電解質の非水溶媒に対する溶解量は、特に限定されないが、 $0.2 \sim 2 \text{ mol/l}$ が好ましい。特に、 $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/l}$ とすることがより好ましい。

- 5 さらに、放電や充放電特性を改良する目的で、他の化合物を電解液に添加することも有効である。例えば、トリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、*n*-グライム、ピリジン、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、クラウンエーテル類、第四級アンモニウム塩、エチレングリコールジアルキルエーテル等を挙げることができる。
- 10 セパレータとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の微多孔性薄膜が用いられる。また、一定温度以上で孔を閉塞し、抵抗を上げる機能を持つことが好ましい。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレン、ポリエチレンなどの単独または組み合わせたオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維などからつくられたシートや不織布または織布が用いられる。セパレータ
- 15 の孔径は、電極シートより脱離した正負極材料、結着剤、導電剤が通過しない範囲であることが望ましく、例えば、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ であるものが望ましい。セパレータの厚みは、一般的には、 $10 \sim 300 \mu\text{m}$ が用いられる。また、空孔率は、電子やイオンの透過性と素材や膜厚に応じて決定されるが、一般的には $30 \sim 80\%$ であることが望ましい。
- 20 また、ポリマー材料に、溶媒とその溶媒に溶解するリチウム塩とから構成される有機電解液を吸収保持させたものを正極合剤、負極合剤に含ませ、さらに有機電解液を吸収保持するポリマーからなる多孔性のセパレータを正極、負極と一体化した電池を構成することも可能である。このポリマー材料としては、有機電解液を吸収保持できるものであればよいが、特にフッ化ビニリデンとヘキサフルオ
- 25 ロプロピレンの共重合体が好ましい。

以下、本発明の電池に用いられる材料について詳細に説明する。

本発明の電池に用いられる正極および負極は、リチウムイオンを電気化学的かつ可逆的に挿入・放出できる正極活物質や負極材料を主体とし、それに導電剤、

結着剤等を加えた合剤層を集電体の表面に塗着して作製されたものである。

(複合粒子の製造)

表 1 に本発明の実施例で用いた複合粒子の固相 A と固相 B の成分 (単体元素、金属間化合物、固溶体)、仕込み時の元素比率、熔融温度、および固相線温度を示す。各元素の原料には市販の高純度試薬を使用した。

複合粒子を構成する各元素の粉体またはブロックを、表 1 に示す仕込み比率で溶解槽に投入し、表 1 に示す熔融温度で溶解し、その熔融物をロール急冷法で急冷、凝固させ、凝固物を得た。続いて、その凝固物を表 1 に示す固相線温度より 10℃～50℃程度低い温度で不活性雰囲気下で 20 時間熱処理を行った。この熱処理品をボールミルで粉碎し、篩で分級することにより 45 μm 以下の複合粒子を得た。これらの複合粒子は電子顕微鏡観察結果から固相 A 粒子の周囲の全面または一部が固相 B によって被覆されていることが確認できた。

以下、本発明の電池の構造について円筒型の電池を例として具体的な実施例により説明する。

(実施例 1)

第 1 図は本発明における円筒型電池の縦断面図を示す。正極板 5 および負極板 6 がセパレータ 7 を介して複数回渦巻状に巻回されて電池ケース 1 内に収納されている。そして、上記正極板 5 からは正極リード 5 a が引き出されて封口板 2 に接続され、負極板 6 からは負極リード 6 a が引き出されて電池ケース 1 の底部に接続されている。

電池ケースやリード板は、耐有機電解液性の電子伝導性をもつ金属や合金を用いることができる。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウムなどの金属あるいはそれらの合金が用いられる。特に、電池ケースはステンレス鋼板、Al-Mn 合金板を加工したもの、正極リードはアルミニウム、負極リードはニッケルが最も好ましい。また、電池ケースには、軽量化を図るため各種エンジニアリングプラスチックおよびこれと金属の併用したものを

用いることも可能である。

絶縁リング 8 は極板群 4 の上下部にそれぞれ設けられている。このとき、安全弁を封口板として用いることができる。安全弁の他、従来から知られている種々

の安全素子を備えつけてもよい。例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子などが用いられる。また、安全弁の他に電池ケースの内圧上昇の対策として、電池ケースに切込を入れる方法、ガスケット亀裂方法あるいは封口板亀裂方法あるいはリード板との切断方法を利用することができる。また、

- 5 充電器に過充電や過放電対策を組み込んだ保護回路を具備させるか、あるいは、独立に接続させてもよい。また、過充電対策として、電池内圧の上昇により電流を遮断する方式を具備することができる。このとき、内圧を上げる化合物を合剤の中あるいは電解質の中に含ませることができる。内圧を上げる化合物としては Li_2CO_3 、 LiHCO_3 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、
10 などの炭酸塩などが挙げられる。

キャップ、電池ケース、シート、リード板の溶接法は、公知の方法（例、直流または交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接）を用いることができる。封口用シール剤は、アスファルトなどの従来から知られている化合物や混合物を用いることができる。

- 15 負極板6は、上記条件で合成された複合粒子75重量%に対し、炭素粉末20重量%とPVDF5重量%を混合し、これらを脱水N-メチルピロリドンに分散させてスラリーを作製し、銅箔からなる負極集電体上に塗布し、乾燥後、圧延して作製した。

- 正極板5は、コバルト酸リチウム粉末85重量%に対し、炭素粉末10重量%
20 とPVDF5重量%を混合し、これらを脱水N-メチルピロリジノンに分散させてスラリーを作製し、銅箔からなる正極集電体上に塗布し、乾燥後、圧延して作製した。

電解液にはECとEMCの体積比1:1の混合溶媒に、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ を1.5モル/l溶解したものを使用した。

- 25 以上のようにして、表1に示す材料を負極に用いた電池を作製した。なお、作製した円筒型電池は直径18mm、高さ65mmである。

これらの電池を100mAの定電流で、まず4.1Vになるまで充電した後、同じく定電流100mAで2.0Vになるまで放電する充放電サイクルを繰り返した。なお、充放電は100サイクルまで繰り返し行い、初期の放電容量に対す

る100サイクル目の放電容量の比を容量維持率として表2に示す。また比較のために負極材料に黒鉛、またはAl-Li合金を用いた電池の結果を表2に示す。

さらに、表2には、同じ構成で100mAの定電流で、4.1Vになるまで充電

- 5 し、一旦、2.0Vになるまで放電し、初期の電池容量をチェックした後、再度、同条件で4.1Vまで充電した電池を60℃で20日間保存した際の容量維持率も示す。容量維持率は保存前の放電容量に対する保存後の放電容量の比率である。さらに、保存後の電池に穴を開け、流動パラフィン中で捕集したガス量を負極に黒鉛を用いた場合を100とした比率で示した。

10 (実施例2)

電解液の溶媒を、PCとし、支持電解質としてビス(5-フルオロ-2-オレート-1-ベンゼンスルホン酸-0,0')ほう酸リチウムを1.0モル/l溶解したものを用いた以外は実施例1の電池の構成・試験は同様にした。その結果を表3に示す。

- 15 (実施例3) 電解液の溶媒を、GBLとし、支持電解質としてビス(2,2'-ビフェニルジオレート(2-)-0,0')ほう酸リチウムを1.2モル/l溶解したものを用いた以外は実施例1の電池の構成・試験は同様にした。その結果を表4に示す。

(実施例4)

- 20 正極集電体を0.02mmのチタン箔を用い、さらに電解液の溶媒を、EC、DMC、DECを体積比で2:3:3の混合溶媒とし、支持電解質として(CF₃SO₂)₂NLiを1.2モル/l溶解したものを用いた以外は実施例1の電池の構成・試験は同様にした。その結果を表5に示す。

(実施例5)

- 25 正極材料にLiTiS₂を用い、さらに電解液の溶媒を、γ-バレロラクトンとし、支持電解質としてビス(1,2-ベンゼンジオレート(2-)-0,0')ほう酸リチウムを1.2モル/l溶解したものを用いた以外は実施例1の電池の構成は同様にした。ここで得られた電池を100mAの定電流で、まず2.8Vになるまで充電した後、同じく定電流100mAで0.5Vになるまで放電する充放電サ

イクルを繰り返した。なお、充放電は100サイクルまで繰り返し行い、初期の放電容量に対する100サイクル目の放電容量の比を容量維持率として表6に示した。さらに、表6には、同じ構成で100mAの定電流で、2.8Vになるまで充電し、一旦、0.5Vになるまで放電し、初期の電池容量をチェックした後、
5 再度、同条件で2.8Vまで充電した電池を60℃で20日間保存した際の容量維持率と流動パラフィン中で捕集したガス量も示す。

(実施例6)

正極材料に LiTiS_2 を用い、有機電解液の溶媒を、ECとDECの体積比1:2の混合溶媒とし、支持電解質としてビス(2,3-ナフタレンジオレート
10 (2-)-0,0')ほう酸リチウムを1.0モル/l溶解したものを用いた以外は実施例1の電池の構成は同様にした。ここで得られた電池を実施例5と同様に試験した結果を表7に示す。

上記表2~7から判るように、本発明の電池は従来のグラファイトを負極に使用した電池に比較してエネルギー密度が高く、サイクル容量維持率は同等であり
15 かつ全充電状態での高温保存に際してのガス発生が少ないものである。

なお本発明の負極材料を構成する元素は、固相Aが Sn の場合、2族元素としてMg、遷移元素としてFeおよびMo、12族元素としてZnおよびCd、13族元素としてIn、14族元素としてPbを用いたが、これら以外の各族の元素を用いても同様な効果が得られた。また負極材料構成元素の仕込み比率については、特に限定されたものではなく、相が2相になり、1相(固相A)が主に Sn を主体とした相で、もう一つ別の相(固相B)がその周りを一部または全部を被覆するような状態になればよく、仕込み組成を特に限定するものではない。さらに、相Aは Sn のみからだけではなく、各元素以外の元素、例えば、O, C, N,
20 S, Ca, Mg, Al, Fe, W, V, Ti, Cu, Cr, Co, P等の元素が微量存在している場合も含まれる。

さらに、負極材料を構成する元素は、固相Aが Si の場合、2族元素としてMg、遷移元素としてCoおよびNi、12族元素としてZn、13族元素としてAl、14族元素として Sn を用いたが、これら以外の各族の元素を用いても同

様な効果が得られた。

また固相AがZnの場合、2族元素としてMg、遷移元素としてCuおよびV、12族元素としてCd、13族元素としてAl、14族元素としてGeを用いたが、これら以外の各族の元素を用いても同様な効果が得られた。また負極材料構成元素の仕込み比率については、特に限定されたものではなく、相が2相になり、1相（固相A）が主にSi、Znを主体とした相で、もう一つ別の相（固相B）がその周りを一部または全部を被覆するような状態になればよく、仕込み組成を特に限定するものではない。さらに、相Aは、Si、Znのみからだけではなく、各元素以外の元素、例えば、O、C、N、S、Ca、Mg、Al、Fe、W、V、Ti、Cu、Cr、Co、P等の元素が微量存在している場合も含まれる。

また、上記実施例に記載した電解液の組み合わせならびに混合比、支持電解質の材料、添加量等は本発明の一部を示すものである。上記記載以外にも、使用条件、必要要素などにより任意の組み合わせ、混合比および添加量とすることが可能であり、また、その場合にも同様な効果が得られる。したがって本発明の電解液は、上記実施例に挙げた組み合わせ、混合比、および添加量に限定されるものではない。ただし、支持電解質については、その耐酸化電圧の関係から、用いる正極材料により、その種別の選定が必要となる。

さらに、本発明の電池は、携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車等広く使用できるが、特にこれらに限定されるわけではない。

産業上の利用可能性

本発明にかかる非水電解質と負極用の複合粒子を使用した電池のは、従来の炭素材料等を負極材料としたものよりも高エネルギー密度を有する電池の充放電サイクル寿命特性の向上に効果のあるものである。このため、本発明の電池は、携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車等に使用することができ、産業上の効果大なるものである。

表 1

負極材料	固相A	固相B	熔融温度 (°C)	固相線温度 (°C)	仕込み比率 (原子%)
材料A	Sn	Mg ₂ Sn	770	204	Sn:Mg=50:50
材料B	Sn	FeSn ₂	1540	513	Sn:Fe=70:30
材料C	Sn	MoSn ₂	1200	800	Sn:Mo=70:30
材料D	Sn	Zn, Sn固溶体	420	199	Sn:Zn=90:10
材料E	Sn	Cd, Sn固溶体	232	133	Sn:Cd=95:5
材料F	Sn	In, Sn固溶体	235	224	Sn:In=98:2
材料G	Sn	Sn, Pb固溶体	232	183	Sn:Pb=80:20
材料H	Si	Mg ₂ Si	1415	946	Si:Mg=70:30
材料I	Si	CoSi ₂	1495	1259	Si:Co=85:15
材料J	Si	NiSi ₂	1415	993	Si:Ni=69:31
材料K	Si	Si, Zn固溶体	1415	420	Si:Zn=50:50
材料L	Si	Si, Al固溶体	1415	577	Si:Al=40:60
材料M	Si	Si, Sn固溶体	1415	232	Si:Sn=50:50
材料N	Zn	Mg ₂ Zn ₁₁	650	364	Zn:Mg=92.9:7.8
材料O	Zn	Zn, Cu固溶体	1085	425	Zn:Cu=97:3
材料P	Zn	VZn ₁₁	700	420	Zn:V=94:6
材料Q	Zn	Zn, Cd固溶体	420	266	Zn:Cd=50:50
材料R	Zn	Zn, Al固溶体	661	381	Zn:Al=90:10
材料S	Zn	Zn, Ge固溶体	938	394	Zn:Ge=97:3

表 2

電池	負極材料	初期放電容量 (mAh)	100 サイクル目 放電容量 (mAh)	サイクル 容量維持率 (%)	保存容量 維持率 (%)	保存ガス 発生率 (%)
1	材料A	1882	1731	92	90	82
2	材料B	1874	1705	91	91	81
3	材料C	1857	1671	90	89	84
4	材料D	1862	1713	92	92	80
5	材料E	1885	1753	90	90	82
6	材料F	1871	1740	93	88	83
7	材料G	1881	1731	92	89	84
8	材料H	1966	1809	92	90	78
9	材料I	1950	1775	91	91	75
10	材料J	1984	1845	93	91	73
11	材料K	1979	1821	92	90	73
12	材料L	1999	1799	90	89	72
13	材料M	1991	1832	92	89	74
14	材料N	1949	1813	93	90	79
15	材料O	1955	1799	92	91	81
16	材料P	1911	1739	91	92	82
17	材料Q	1920	1766	92	92	78
18	材料R	1959	1802	92	89	80
19	材料S	1917	1744	91	91	77
20	黒鉛	1520	1429	94	83	100
21	Al-Li	1876	1632	87	80	112

表 3

	負極 材料	初期放電 容量 (mAh)	100 サイクル目 放電容量 (mAh)	サイクル 容量維持率 (%)	保存容量 維持率 (%)	保存ガス 発生率 (%)
1	材料A	1887	1717	91	92	82
2	材料B	1879	1691	90	93	79
3	材料C	1862	1657	89	91	80
4	材料D	1867	1699	91	94	79
5	材料E	1890	1739	92	92	82
6	材料F	1876	1726	92	90	80
7	材料G	1886	1716	91	91	79
8	材料H	1971	1794	91	92	74
9	材料I	1955	1760	90	93	72
10	材料J	1989	1830	92	92	71
11	材料K	1984	1825	92	92	71
12	材料L	2004	1824	91	91	69
13	材料M	1996	1816	91	90	70
14	材料N	1954	1798	92	90	77
15	材料O	1960	1803	92	92	82
16	材料P	1916	1724	90	94	81
17	材料Q	1925	1752	91	94	79
18	材料R	1964	1807	92	91	78
19	材料S	1922	1749	91	93	76
20	黒鉛	1525	1418	85	85	100
21	Al-Li	1881	1599	85	82	118

表 4

	負極材料	初期放電容量 (mAh)	100 サイクル目 放電容量 (mAh)	サイクル 容量維持率 (%)	保存容量 維持率 (%)	保存ガス 発生率 (%)
1	材料A	1880	1692	90	90	80
2	材料B	1872	1704	91	91	79
3	材料C	1855	1632	88	92	78
4	材料D	1860	1674	90	93	77
5	材料E	1883	1714	91	92	79
6	材料F	1869	1719	92	91	77
7	材料G	1879	1729	92	92	76
8	材料H	1964	1787	91	90	71
9	材料I	1948	1797	92	92	70
10	材料J	1982	1784	90	92	69
11	材料K	1977	1799	91	91	69
12	材料L	1997	1797	90	91	67
13	材料M	1989	1830	92	91	68
14	材料N	1947	1752	90	92	75
15	材料O	1953	1777	91	93	80
16	材料P	1909	1737	91	95	79
17	材料Q	1918	1726	90	93	77
18	材料R	1957	1800	92	92	76
19	材料S	1915	1743	91	94	74
20	黒鉛	1518	1397	92	84	100
21	Al-Li	1874	1555	83	83	120

表 5

	負極材料	初期放電容量 (mAh)	100 サイクル目 放電容量 (mAh)	サイクル 容量維持率 (%)	保存容量 維持率 (%)	保存ガス 発生率 (%)
1	材料A	1877	1708	91	91	77
2	材料B	1869	1682	90	90	71
3	材料C	1852	1648	89	91	75
4	材料D	1857	1690	91	92	73
5	材料E	1880	1730	92	93	77
6	材料F	1866	1717	92	91	76
7	材料G	1876	1707	91	92	75
8	材料H	1961	1785	91	90	69
9	材料I	1945	1751	90	91	70
10	材料J	1979	1821	92	92	67
11	材料K	1974	1816	92	93	66
12	材料L	1994	1815	91	90	63
13	材料M	1986	1807	91	91	66
14	材料N	1944	1788	92	92	74
15	材料O	1950	1794	92	91	80
16	材料P	1906	1715	90	93	77
17	材料Q	1915	1743	91	92	75
18	材料R	1954	1798	92	90	74
19	材料S	1912	1740	91	91	73
20	黒鉛	1515	1409	93	83	100
21	Al-Li	1871	1590	85	79	123

表6

	負極 材料	初期放電 容量 (mAh)	100 サイクル目 放電容量 (mAh)	サイクル 容量維持率 (%)	保存容量 維持率 (%)	保存ガス 発生率 (%)
1	材料A	2820	2538	90	91	79
2	材料B	2808	2499	89	93	77
3	材料C	2783	2499	88	92	76
4	材料D	2790	2539	91	91	76
5	材料E	2825	2571	91	92	74
6	材料F	2804	2552	91	90	75
7	材料G	2819	2593	92	91	72
8	材料H	2946	2740	93	91	72
9	材料I	2922	2688	92	93	73
10	材料J	2973	2646	89	92	70
11	材料K	2966	2699	91	90	71
12	材料L	2996	2756	92	91	69
13	材料M	2984	2715	91	92	68
14	材料N	2921	2687	92	93	73
15	材料O	2930	2666	91	90	79
16	材料P	2864	2578	90	92	79
17	材料Q	2877	2676	93	91	77
18	材料R	2936	2613	89	93	76
19	材料S	2873	2614	91	92	73
20	黒鉛	2277	2049	90	82	100
21	Al-Li	2811	2333	83	83	122

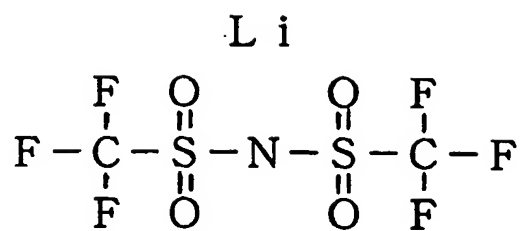
表 7

	負極 材料	初期放電 容量 (mAh)	100 サイクル目 放電容量 (mAh)	サイクル 容量維持率 (%)	保存容量 維持率 (%)	保存ガス 発生率 (%)
1	材料A	2726	2426	89	89	78
2	材料B	2714	2443	90	90	76
3	材料C	2690	2340	87	90	77
4	材料D	2697	2400	89	91	77
5	材料E	2730	2454	90	90	76
6	材料F	2710	2466	91	89	74
7	材料G	2725	2480	91	90	73
8	材料H	2848	2563	90	92	70
9	材料I	2825	2563	91	91	71
10	材料J	2874	2558	89	92	70
11	材料K	2867	2580	90	91	68
12	材料L	2896	2577	89	93	68
13	材料M	2884	2624	91	91	69
14	材料N	2823	2484	88	89	74
15	材料O	2832	2520	89	93	79
16	材料P	2768	2491	90	92	76
17	材料Q	2781	2503	90	93	77
18	材料R	2838	2583	91	90	75
19	材料S	2777	2472	89	94	73
20	黒鉛	2201	1937	88	80	100
21	Al-Li	2717	2255	83	80	128

請 求 の 範 囲

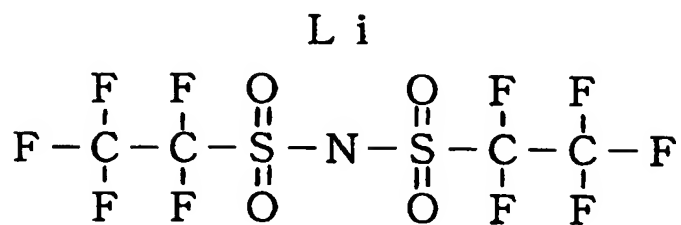
1. リチウム吸蔵・放出が可能な正極と負極、非水電解液およびセパレータまたは固体電解質とを備えた非水電解質二次電池において、前記負極は、スズ、ケイ素、亜鉛の少なくとも一種を構成元素として含む核粒子の周囲の少なくとも一部を、前記核粒子の構成元素と前記核粒子の構成元素を除く周期表の2族元素、遷移元素、12族、13族元素、ならびに炭素を除く14族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素との固溶体、または金属間化合物で被覆した複合粒子を含み、非水電解液に高耐酸化性有機溶媒に有機酸アニオン系リチウム塩を溶解したものを用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。
2. 前記高耐酸化性有機溶媒が、炭酸エチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル、炭酸プロピレン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトンからなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物を含むことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の非水電解質二次電池。
3. 前記有機酸アニオン系リチウム塩がビステトラフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム（構造式1）、ビスペンタフルオロエタンスルホン酸イミドリチウム（構造式2）、ビス（1,2-ベンゼンジオレート（2-）-0,0'）ほう酸リチウム（構造式3）、ビス（2,3-ナフタレンジオレート（2-）-0,0'）ほう酸リチウム（構造式4）、ビス（2,2'-ビフェニルジオレート（2-）-0,0'）ほう酸リチウム（構造式5）、ビス（5-フルオロ-2-オレート-1-ベンゼンスルホン酸-0,0'）ほう酸リチウム（構造式6）からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の非水電解質二次電池。

構造式 1

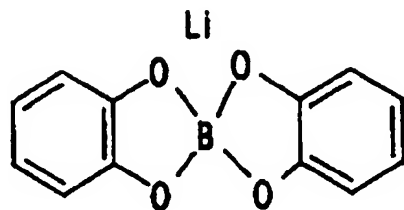


構造式 2

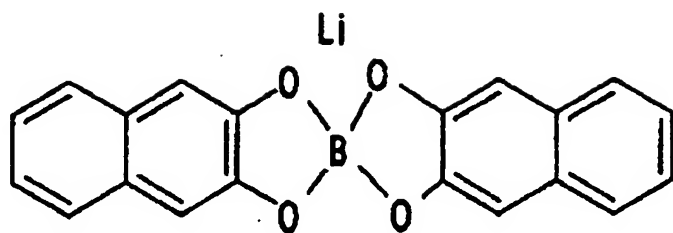
5



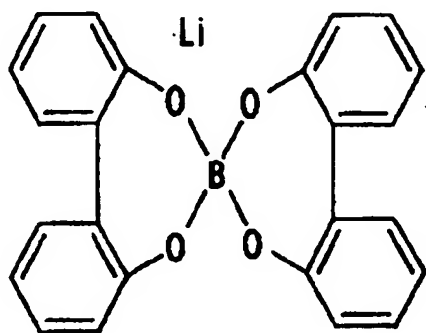
構造式 3



構造式 4

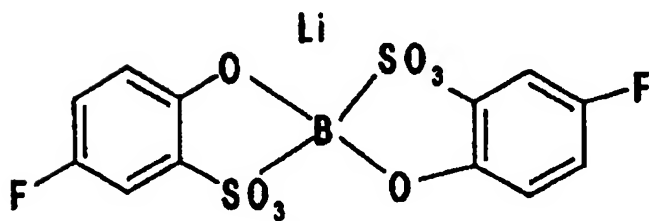


構造式 5

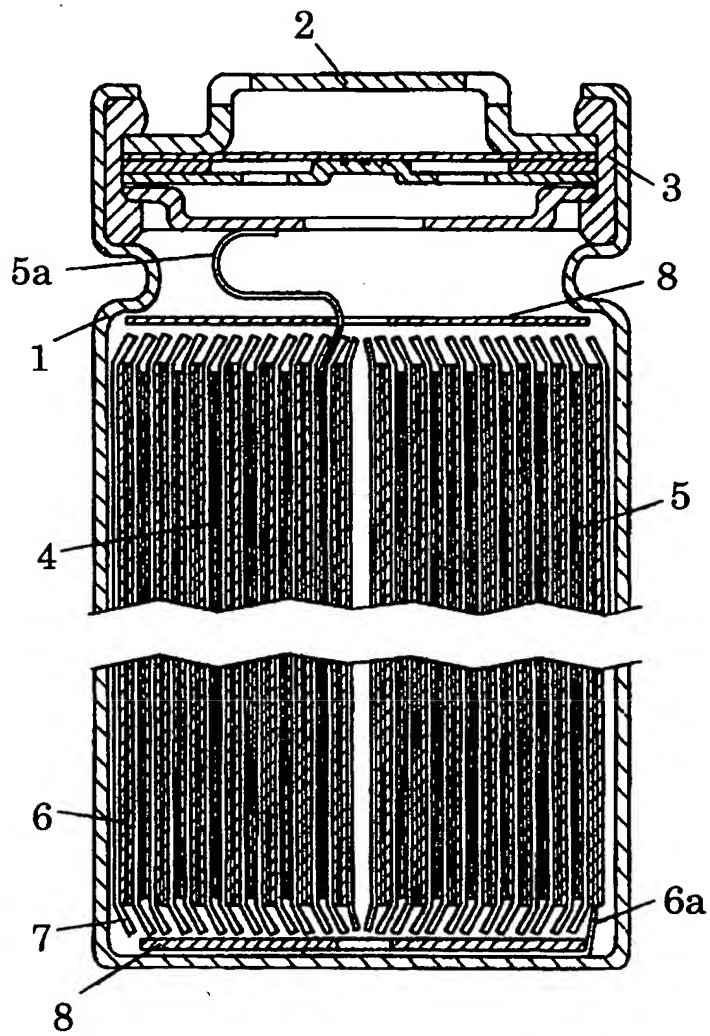


5

構造式 6



第 1 図



図面の参照符号の一覧表

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 絶縁パッキング
- 4 極板群
- 5 正極板
- 5 a 正極リード
- 6 負極板
- 6 a 負極リード
- 7 固体電解質シート
- 8 絶縁リング

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06689

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01M4/02, H01M4/38, H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01M4/02, H01M4/38, H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 10-92424, A (MITSUBISHI CABLE INDUSTRIES, LTD.), 10 April, 1998 (10.04.98), Claims 1 to 5; Par. Nos. [0007] to [0012], etc. (Family: none)	1-3
EX	JP, 11-185753, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 09 July, 1999 (09.07.99), Claims 1 to 8; Par. No. [0019], etc. (Family: none)	1-3
EX	JP, 10-316426, A (Tokuyama Corp.), 02 December, 1998 (02.12.98), Claims 1 to 4; Par. Nos. [0021], [0080], etc. (Family: none)	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 February, 2000 (15.02.00)Date of mailing of the international search report
22 February, 2000 (22.02.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ¹ H 01 M4/02, H 01 M4/38, H 01 M10/40		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ¹ H 01 M4/02, H 01 M4/38, H 01 M10/40		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案 1926-1996		
日本国公開実用新案公報 1971-2000		
日本国登録実用新案公報 1994-2000		
日本国実用新案登録公報 1996-2000		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 10-92424, A, (三菱電線工業株式会社)、10.4月1998(10.04.98) 請求項1-5、段落0007-0012など (ファミリーなし)	1-3
EX	JP, 11-185753, A, (富士写真フィルム株式会社)、9.7月.1999(09.07.99)、請求項1-8、段落0019など (ファミリーなし)	1-3
EX	JP, 10-316426, A, (株式会社トクヤマ)、2.12月.1998(02.12.98) 請求項1-4、段落0021, 0080など (ファミリーなし)	1-3
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	15.02.00	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 植 前 充 司 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3477